

Die Strukturforschung auf dem Gebiet der anorganischen Pigmente.

Von Prof. Dr. HANS WAGNER, Stuttgart.

Mitteilung Nr. 29 aus dem Forschungsinstitut für Farbentechnik an der württ. staatl. Kunstgewerbeschule.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Chemie der Körperfarben und Anstrichstoffe auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Würzburg, 9. Juni 1933. (Eingeg. 26. Mai 1933.)

Pigmente sind Pulver bestimmter optischer Eigenschaften. Über ihre äußere Gestalt gibt die Mikroskopie Aufschluß und ihr verdanken wir eine Fülle von Neuerkenntnissen, insbesondere bezüglich der Abhängigkeit der anstrichtechnischen Eigenschaften von Größe und Gestalt der Teilchen. Beispiele dafür sind *Bloms* morphologische Typen (1). Die Mikroskopie versagt aber, wenn die Dispersität eine bestimmte, um $1\ \mu$ liegende Grenze überschreitet, wir kommen ins Gebiet der Aggregate und Agglomerate, die günstigstenfalls mit Hilfe des Polarisators noch als deutlich kristallisiert, kristallin oder nicht orientiert ermittelt, in der Form der Einzelteilchen aber nicht näher definiert werden können. Hier setzt die Röntgenographie ein, die die „innere Gestalt“ festzustellen gestattet und damit auch die äußere begreifen lehrt, die ja im wesentlichen eine Funktion der inneren ist. Nur wenige Gruppen der anorganischen Pigmente sind heute röntgenographisch durchforscht. Aber schon diese wenigen Ergebnisse haben unser Wissen von den Anstrichstoffen ungeheuer vertieft und auch der pigmenterzeugenden Industrie wichtige Anregungen gegeben. Und damit sind eine Menge von Vorurteilen und Irrtümern gefallen, wenigsten bei demjenigen Teil der chemischen Praxis, der sich die Ergebnisse der Forschung zunutze zu machen versteht. Es genügt, daran zu erinnern, daß vor noch gar nicht langer Zeit mindestens die Hälfte der Pigmente als amorph betrachtet wurde und daß man hierin die Ursache ihrer Deckfähigkeit erblickte, eine Anschauung, die leider noch heute in der technischen Literatur herumspukt. Es genügt, an Bleioxyd und Bleichromat zu erinnern, deren Farbtonunterschiede noch vor ganz kurzer Zeit lediglich durch Dispersitätsunterschiede erklärt wurden.

Der letzte Fall, der des Bleichromats, führt uns in ein Gebiet, das der mikroskopischen Erkennung noch leicht zugänglich ist. Wenn auch die mikrokristallinen Substanzen auf dem Pigmentgebiet überwiegen, so ist doch die Zahl derjenigen, die sich unter dem Mikroskop

bei mäßiger Vergrößerung (etwa 350mal) kristallographisch definieren lassen, bei weitem nicht so gering, als man gemeinhin annimmt. Ja, deutlich spaltbare Kristalle von genügend harter Textur werden auch im intensiven Mahlprozeß nicht vollkommen deformiert, sondern bleiben in ihren Kristallformen erhalten. Ein klassisches Beispiel hierfür bietet die veronesische Terra di Siena, bei der auch in der feingemahlenen Handelsware die schönen Dolomithomboeder noch so deutlich erkennbar sind, daß sie als Kennzeichen dieses Produkts betrachtet und zu dessen Unterscheidung von anderen Sienaerden herangezogen werden können (2). Gerade die Erdfarben, die polymorph und polydispers sind, ergeben ein reiches Feld für den, der nach Kristallformen sucht, doch finden sich in ihnen naturgemäß auch sehr viele durch Wassereinwirkung gerundete und durch andere mechanische Einflüsse deformierte Teilchen, die zwar deutlich als kristallin erkannt werden können, deren Zugehörigkeit zu einem bestimmten Kristallsystem aber ohne Röntgenographie nicht ermittelt werden kann.

Die auf dem Wege der Fällung gewonnenen Pigmente liegen üblicherweise in einer Dispersität vor, die die mikroskopische Definition unmöglich macht. Aber die meisten lassen sich in einer solchen Größe züchten, daß ihre Kristallform mikroskopisch ermittelt werden kann. Als Beispiel diene Abb. 1, die gezüchtete Kristalle des unter normalen Fällungsbedingungen sehr feindispers ausfallenden rhombischen Bleichromats zeigt. Es sind Durchkreuzungszwillinge nach der Brachpyramide, wie sie den Mineralogen vom Staurolith her bekannt sind. Das rhombische Kristallsystem findet sich im Gebiete der technischen Chromate sehr häufig, jedoch nur selten in so ausgeprägten Formen, wie hier gezeigt wurde. Auch die goethitischen gelben Eisenfarben gehören ihm an.

Sehr häufig ist weiter bei Pigmenten das monokline System, in dem die Nadelform vorherrscht. Die meisten der eben genannten Chromate sind dimorph und können

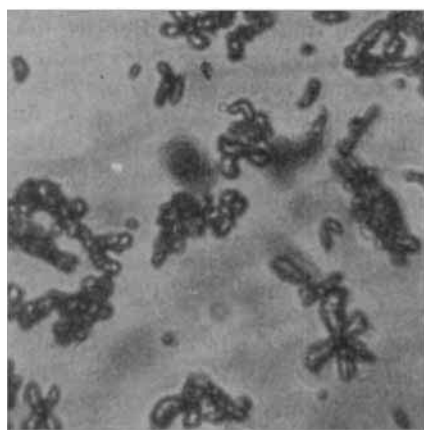


Abb. 1. Rhombisches Bleisulfatchromat, $4\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$, Durchkreuzungszwillinge nach der Brachpyramide, 1000fach vergr.

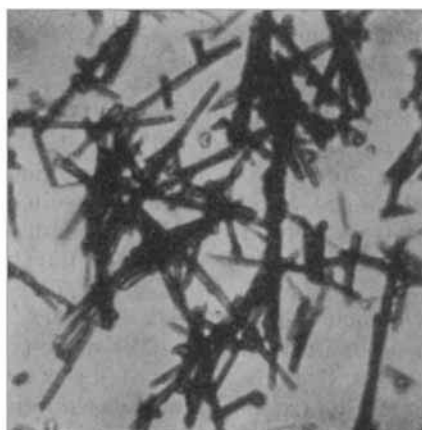


Abb. 2. Monoklines Bleisulfatchromat, $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4$, 1000fach vergr.

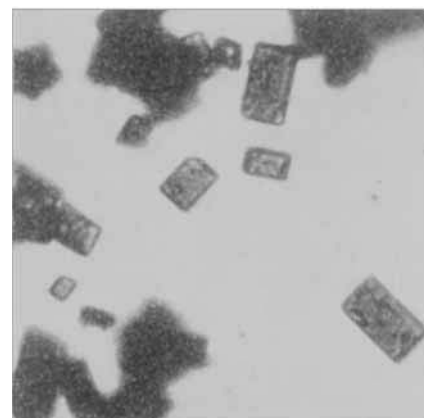
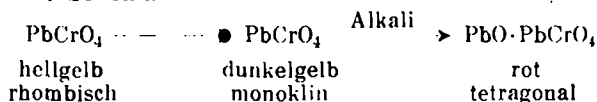


Abb. 3. Basisches Bleichromat, $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$, tetragonale Tafeln, 1000fach vergr.

auch in monoklinen Nadeln erhalten werden (Abb. 2). Monokline Tafeln finden sich bekanntlich beim Gips, der ja wichtiges Farbsubstrat ist. Dagegen hat sich das in großen Tafeln kristallisierende, aus Bleichromat durch Alkalieinwirkung entstehende basische Bleichromat, $\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$, als tetragonal erwiesen. Und wir haben damit für die technischen Formen der Bleichromate folgendes Schema:



Die früheren Veröffentlichungen über dieses Thema sind damit hinfällig. (Abb. 3.)⁹⁾

Die übrigen Kristallsysteme finden sich, soweit bisher festgestellt, im Pigmentbereich selten, triklin Pigmente sind überhaupt nicht bekannt. In den Erdfarben ist naturgemäß die rhomboedrische Hemiedrie in den ungefärbten, aber auch in den gefärbten Anteilen stark vertreten, was die obenerwähnten Dolomitmikrokristalle beweisen. Quarz ist fast immer in Trümmerstücken ohne ausgeprägte Form vorhanden. Auch die hämatitischen Bestandteile der Erd- und künstlichen Eisenoxydfarben sind nur röntgenographisch als hexagonal erkennbar.

Die Dimensionen der mikroskopisch deutlich erkennbaren Kristalle liegen zwischen 250 und 1 μ , unterhalb dieser Größenordnung beginnt der Bereich der mikrokristallinen Teilchen, dem die meisten der künstlich hergestellten und besonders der gefällten Mineralfarben zugehören. Mit der Zunahme der Dispersität wächst die Neigung zur Agglomeration, und darum treten uns die meisten dieser Pigmente in Sekundärgebilden entgegen, die weit in die Größenordnung der deutlichen Kristalle hineinreichen, jedoch durch geeignete Netz- und Dispersionsmittel in die Primärteilchen getrennt werden können. Fast ebenso häufig wie solche Agglomerate finden wir Kristallaggregate, deren Trennung in Einzelteilchen nur unter Anwendung von Druck möglich ist. Die Form dieser Aggregate erinnert sehr häufig an Kristallformen, doch ist die Unterscheidung von Kristallen leicht durch die Aggregatpolarisation möglich (Abb. 4). Andererseits finden sich auch an organische Gebilde gemahnende Formen, wie z. B. die Somatoide des Zinkchromats (Abbildung 5).

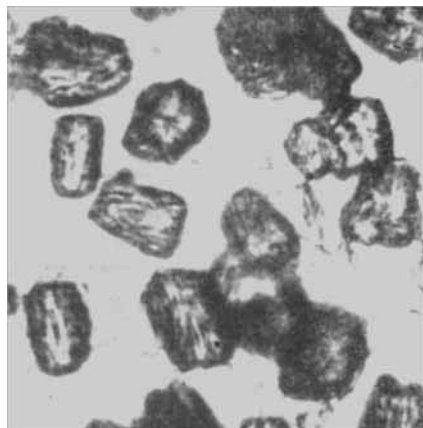


Abb. 4. Zinkchromat. 1000fach vergr.

Mit steigender Primärdispersität kommen wir in jenes Grenzgebiet, das mikroskopisch nicht mehr zugänglich ist und in dem nur auf röntgenographischem Wege ermittelt werden kann, ob überhaupt noch ein kristallisierter Körper vorliegt. Es nimmt nicht wunder, daß die Röntgenographie, soweit auf dem hier behandelten Gebiet durchgeführt, nur wenige total amorphe Pigmente auffinden konnte. Im Ruß konnte U. Hofmann (3) das Graphitgitter nachweisen, dagegen hat sich das als Marsgelb bekannte Eisenhydrogel als amorph erwiesen (4), und für die in den Erdfarben vorhandenen Aluminium-Kieselsäure-Hydrogele gilt nach Enk (5) dasselbe. Innerhin ist bei dieser Hydrogelamorphie stets mit

dem Vorhandensein eines Kristallisationskeimes zu rechnen, da sie ja durchweg dem Alterungsprozeß ausgesetzt sind, von dem unten noch die Rede ist. Beziehen wir die Bezeichnung „amorph“ nur auf die äußere Gestalt, so hat sie allerdings ihre volle Berechtigung. Rußagglomerate, sulfatfrei gefällte Marsgelbe, Hydrogelschlieren in Ockern sind in ihrer Form kaum definierbar und stellen häufig diejenigen morphologischen Typ dar, den Blom (1) als „feste Schäume“ betrachtet.

Die hier besprochene Form der Amorphie ist nicht nur dadurch gekennzeichnet, daß sie durch den Alterungsprozeß zu deutlich orientierten Produkten führt, sondern auch dadurch, daß sie sich aus amorph-kristallinen Produkten durch extremes



Abb. 5. Strontium-Zinkchromat, Somatoidform. 1000fach vergr.

Dispergieren erreichen lassen kann (16), ganz im Gegensatz zu der Amorphie der festen Lösungen und festen Flüssigkeiten, wie sie im Guignetgrün (6) und im Kobaltblau vorliegt. Man kann hier auch von einer Glasamorphie sprechen, und die genannten Pigmente setzen sich, wie mikroskopisch erkennbar, aus frittenartigen Splitterstücken zusammen. Die Erscheinung, daß das Guignetgrün trotz der einwandfrei nachgewiesenen Orientierungslosigkeit im polarisierten Licht bei gekreuzten Nikols aufleuchtet, kann vielleicht durch Strömungsdoppelbrechung erklärt werden. Wie in diesem Fall die mikroskopische Betrachtung im polarisierten Licht zu Trugschlüssen hinsichtlich der Struktur führen kann, so ist das auch in solchen Fällen möglich, wo scheinbar einheitliche Teilchen aus Bestandteilen verschiedener Struktur zusammengesetzt sind. Ein schönes Beispiel bietet hierfür die echte toskanische Siena, die aus großen, goldgelben, anisotropen Stücken besteht (2). Diese enthalten feinstdisperse Goethitnadelchen, welche durch kolloide Kieselsäure verkittet sind. Umgekehrt besteht calciumcarbonathaltiges Marsgelb aus scheinbar einheitlichen Körnern, die im polarisierten Licht hell aufleuchten, obwohl sie das amorphe Hydrat enthalten (4).

Neben dem eben genannten Gitter des α -Goethits, das den färbenden Prinzipien gealterter Ocker und dem Eisenoxydgelb zugrunde liegt, finden wir im Bereich der Eisenfarben das Hämatitgitter bei allen Eisenoxydroten, Eisenerzen, Eisenglimmer und roten Ockern und das Spinellgitter beim Eisenoxydschwarz. Chromoxydgrün zeigt das ebenfalls rhomboedrische Korundgitter. Das Rutilgitter findet man im Titanweiß, in dem aber das Vorhandensein ausgeprägter Rutilkristalle wegen der dadurch bedingten Gelbfärbung als Fabrikationsfehler gilt. Das Barytgitte kommt nicht nur im Barium- und Bleisulfat, sondern auch in Bleisulfat-Bleichromat-Mischkristallen vor.

Mit diesen Pigmenten betreten wir das Gebiet der Mischkristalle und damit das der Pigmenterzeugung, das durch die Strukturforschung die stärkste Befruchtung erfahren hat. Mischkristalle bietet uns übrigens die Natur selbst in den schon obenerwähnten Dolomitmikrokristallen der Veroneser Siena, und zwar in einer kristallographisch besonders interessanten Form. Durch

fraktionierte Mischkristallisation ist hier eine Zonarstruktur entstanden, so daß man im Innern des farblosen Dolomitrhomboeders den dunklen Kristall des Eisen- und Manganspats erkennt (Abb. 6). Mischkristalle hat man auch technisch schon längst in den Bleisulfatchromaten gewonnen, deren Struktur erst in neuerer Zeit durch *Milbauer* und *Cohn* (7) ermittelt wurde. Da-

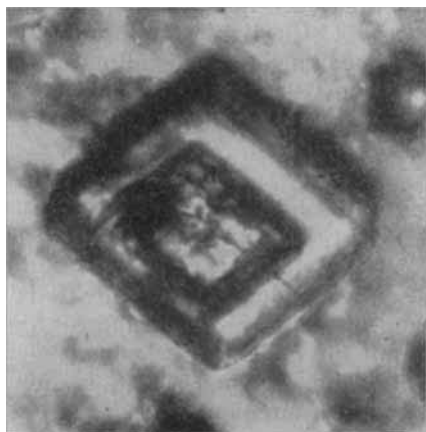


Abb. 6. Dolomitrhomboeder mit Zonarstruktur. Bestandteil der Veroneser Terra di Siena. 1000fach vergr.

mit begann die praktische Ausnutzung der Neuerkenntnis, die die ganze Chromgelbfabrikation auf eine neue Basis gestellt hat. Daneben aber war es *Grimm* mit seinen Mitarbeitern (8), der eine große Zahl gefärbter Mischkristalle hergestellt und patentiert hat, die sich als Pigmente verwenden lassen und von denen verschiedene einen wirklich technischen Fortschritt bedeuten:

Komponenten	Farbe
$\text{PbSO}_4, \text{PbMoO}_4$	weiß
$\text{PbCrO}_4, \text{BaSO}_4$	gelb
$\text{PbCrO}_4, \text{PbWO}_4$	gelb
$\text{PbCrO}_4, \text{PbMoO}_4, \text{PbSO}_4$	rot
$\text{KMnO}_4, \text{BaSO}_4$	rot, violett
$\text{SrMnO}_4, \text{SrCrO}_4$	grün
$\text{CoCr}_2\text{O}_4, \text{Mg}_2\text{TiO}_4$	grün

Besonderes Interesse erweckt das letztangeführte Patent, weil hier die homöopolare Bindung des Magnesium-o-titanats den Einbau in das Kobaltchromit ermöglicht (D. R. P. 565 179). Diese Tatsache kann noch zu einer wesentlichen Erweiterung des praktisch bedeutsamen Mischkristallgebiets führen.

Die Mischkristallisation spielt aber nicht nur als Mittel zur Erzeugung von Pigmenten eine Rolle, sondern ergibt auch eine Erklärung mancher unbeabsichtigter, wenn auch nicht immer schädlicher Vorgänge in Farbgemischen oder gar im Farbfilm selbst. Vielfach wird Bleichromat mit Calciumsulfat verschnitten in den Handel gebracht. Wird ein solches Pigment in wäßrigen Medien dispergiert, so tritt Farbtonänderung ein, weil ein Teil des Calciumsulfats in das Bleichromat eingebaut wird. Gleichzeitig kann bei rhombischen Sorten eine Umwandlung in die monokline Modifikation stattfinden, wodurch die Farbtonänderung noch auffallender wird. Ja, eine solche Mischkristallbildung mit Strukturänderung des Chromats konnte sogar schon im Ölfilm nachgewiesen werden. Nachdem der Film, der ein rhombisches Chromgelb und Calciumsulfat enthielt, durch Lichteinwirkung quellfähig geworden war und durch Bewitterung Wasser aufgenommen hatte, begann sich die ganze Anstrichfläche durch Ausscheidung des gelösten Calciumsulfats milchig zu trüben. Durch weitere Bewitterung wurde das Sulfat herausgelöst, die Trübung verschwand, und der Anstrich erschien röter, veränderte sich im Licht nicht mehr, und es konnte festgestellt werden, daß er nunmehr aus monoklinen, CaSO_4 enthaltenden Nadeln bestand.

Neben der Mischkristallisation spielt im Bereich der technischen Chromate die Modifikationsänderung eine bedeutsame Rolle. Durch ihre Feststellung

konnte erst in letzter Zeit das rätselhafte, bisher allein durch Dispersitätsänderung erklärte Nachröten des frisch gefällten Bleichromats und besonders der Bleichromatsulfat-Mischkristalle richtig, nämlich als ein Übergang der rhombischen in die monokline Form, gedeutet werden. Damit erst erschien der große Unterschied in den anstrichtechnischen Eigenschaften begreiflich, und es war möglich, der Fabrikation den Weg zu weisen, auf dem sie mit Sicherheit zu der gewünschten Modifikation kommt, sei es zur grünstichigeren rhombischen oder zur optisch wesentlich stabileren monoklinen (9). Modifikationsänderungen sind überhaupt im Pigmentgebiet häufig die Ursache unwillkommener optischer Veränderungen. So kennen wir den von *Eibner* ermittelten Übergang des Zinnober in Meta-Zinnabarit, der das Nachdunkeln bedingt (10), die ebenfalls von *Eibner* festgestellten, röntgenographisch jedoch noch nicht ganz geklärten verschiedenfarbigen Modifikationen des Cadmiumsulfids (11) und die Lithopone, die nach *Maaf* und *Schleede* (12) sich dann im Licht schwärzen soll, wenn das Zinksulfid in ihr nicht als reguläre Blende, sondern als hexagonaler Wurtzit vorhanden ist.

Neben den Modifikationsänderungen sind die Änderungen durch Alterung von Wichtigkeit. Mit der durch *Enk* (5) erklärten Kaolinbildung, die als eine Alterung amorpher Kieselsäure-Aluminium-Hydrogele zu kristallinem Kaolinit aufgefaßt wird, und mit der Feststellung, daß amorphes Eisenhydrogel je nach Temperatur zu hämatitischem, rotem Eisenoxyd oder zu gelbem, goethitischem Eisenhydroxyd (4) altert, ist auch der bislang problematische Unterschied im anstrichtechnischen Verhalten der Erdfarben und insbesondere derjenige zwischen deutschen und französischen Ockern erklärt. Erstere sind „rezepte“, kolloidreiche, letztere dagegen gealterte, durchaus kristalline Produkte. Es ist auf dieser Basis möglich gewesen, eine neue Systematik der Ocker durchzuführen und ihre Prüfung damit zu vereinfachen (13). Auch die Erzeugung künstlicher Eisenfarben wird durch diese Erkenntnisse befruchtet. Die Fällung amorpher Hydrates, des sog. Marsgelbs, ist einfach und ebenso auch dessen Dehydratation zu hämatitischem Marsrot. Schwierig aber ist das toureine gelbe Eisenoxyd- oder Ferritgelb herzustellen. Es gilt hier den Alterungsprozeß so zu leiten, daß goethitisches Eisenhydroxyd entsteht.

Die mikroskopische Untersuchung von Substanzen, die Eisenoxyde, Aluminium und Kieselsäure in verschiedenen Stadien der Alterung enthalten, wird durch eine einfache propädeutische Probe erleichtert, die sich zweifellos auch auf andere Fachgebiete übertragen läßt, in denen solche Produkte geprüft werden, beispielsweise die Keramik und die Mineralogie. Es ist dies die Anfärbprobe durch basische Farbstoffe, die durch Aluminium- und Kieselsäurehydrogele löseecht, durch dieselben Stoffe in gealtertem Zustand löseunecht, durch Eisenoxyde und Quarzkieselsäure überhaupt nicht angefärbt werden (13). Speziell bei heteromorphen Substanzen, deren Einzelanteile sich für die röntgenographische Untersuchung nicht trennen lassen, kann diese Probe von großem Wert sein, und auf ihr baut sich beispielsweise die obenerwähnte Prüfung von Erdfarben auf den Alterungsgrad der silicatischen Anteile auf.

Das Altern ist nicht nur in optischer Hinsicht ein ausschlaggebender Prozeß, sondern es verändert, da es stets mit Vergrößerung verbunden ist, auch andere wichtige anstrichtechnische Eigenschaften, die von der Oberflächenveränderung abhängig sind, so die Reaktionsfähigkeit und den Flüssigkeitsbedarf zur Herstellung einer technisch brauchbaren Dispersion. Was die

Reaktionsfähigkeit betrifft, so kommt als anstrichtechnisch günstiges Moment nur die als „Seifenbildung“ bekannt gewordene Reaktion mit den Säuren der fetten Öle in Betracht. Sie ist bislang bei Mennige, Bleiweiß, basischem Bleisulfat, Zinkweiß, Fe⁺⁺ (Eisenoxydschwarz), Mn⁺⁺ (Umbra) sowie bei manchen Sorten kolloiden Zinkchromates beobachtet worden, ist chemisch bedingt, aber in ihrer Stärke von der Oberflächenkapazität des Pigments abhängig. Sie tritt, worauf schon Blom (1) aufmerksam macht, um so stärker ein, je geringer der Kristallisationsgrad des Pigments ist, je „amorpher“ es ist. Ob diese Seifenbildung der Stabilität des Systems günstig ist oder nicht, hängt von der Hydrolysierbarkeit der Reaktionsprodukte ab. Während die hohe Wetterresistenz der Bleifarbenanstriche eine Folge der Seifenbildung ist, finden wir als Folge derselben Reaktion bei Manganfarben eine ausgesprochene Erhöhung der normalen Ölquellung und damit beträchtliche Herabsetzung der Wetterechtheit. Hat das Pigment aber inerten Charakter, so ist die Quellung eine Funktion des Ölgehalts, der seinerseits wieder Funktion der Oberflächenentwicklung ist. Diese Behauptung gilt aber nur, wenn wir chemisch und strukturell identische Pigmente verschiedenen Dispersitäts- und Kristallisationsgrads vergleichen. Das ist bei den anstrichtechnisch so wichtigen Problemen des Ölbedarfs zu beachten, denn wie wir nachher sehen werden, ist es nicht einmal möglich, die Oberflächen des rhombischen und monoklinen Chromgelbs mit dem Ölgehalt der Dispersion in Beziehung zu setzen. Wenn wir dagegen etwa den grobkristallinen Graphit und den dasselbe Gitter aufweisenden, in seiner Teilchengröße weit ins Gebiet der Kolloiddispersität hineinreichenden Ruß vergleichen, so gilt der obengenannte Satz, und entsprechend der durch ihn bedingten Verschiedenheit des Ölbedarfs sind auch die vom Ölbedarf abhängigen anstrichtechnischen Eigenschaften, die Trockenzeit, die Konsistenz, die Quellung in Wasser ebenso wie das direkt von der Oberfläche abhängige Sedimentvolumen und die Benetzbarkeit verschieden, und zwar in dem Sinne, daß Trockenzeit, Viscosität des Systems, Quellfähigkeit, Sedimentvolumen mit dem Ölbedarf wachsen, die Benetzbarkeit dagegen abnimmt. Von den genannten Veränderungen ist vielleicht die auffallendste die Viscositätssteigerung mit der Oberflächenzunahme, die bis zur Bildung hochplastischer Systeme führen kann und an zahlreichen Fällen aus der Praxis, z. B. Bariumsulfat als Schwerspat und als Blancfixe, bestätigt wird. Geht man von der Voraussetzung aus, daß die Kraftwirkung zwischen Teilchen und Dispersionsmittel in der Hauptsache von den Kristallecken ausgeht, so läßt sich diese Tatsache damit erklären, daß die Zahl der Ecken mit der Dispersitätszunahme wächst und damit auch die Verschiebbarkeit der Teilchen gegeneinander abnimmt, d. h. daß das zwischen zwei Teilchen befindliche Dispersionsmittel mit den Teilchen um so stärker verbunden ist, je geringer die Kantenlänge der Teilchen ist.

Es ergibt sich aus diesen Tatsachen für Pigmente, die hinsichtlich Struktur und Korngröße bekannt sind, die Möglichkeit einer Prognose ihrer anstrichtechnischen Eigenschaften, die sich auf folgendes Schema gründet:

Abhängigkeit der anstrichtechnischen Eigenschaften von Struktur und Dispersität.

Wohldefinierte Kristalle	Mikrokristalline Form	Amorphe Form
Abnahme — der — Orientierung — der Atome —		
Dimensionen 250— etwa 1 μ	etwa 1—0,1 μ	unter 0,1 μ
Zunahme — des — Ölbedarfs —		
Zunahme — der — Trockenzeit —		
Zunahme der Viscosität des dispersen Systems		

Konsistenz daher	beweglich	mittel	plastisch
Zunahme — der Quellfähigkeit des disp. Systems			
Zunahme — des — Sedimentationsvolumen			
Zunahme — der — Benetzbarkeit			
Richtung — des — Alterns			

Wenn man (s. o.) von der Voraussetzung ausgeht, daß die Kristallecken die Hauptzentren der molekularen Kraftfelder darstellen, so läßt sich die Veränderung der Oberflächenkapazität mit zunehmendem Verteilungsgrad bei Kristallen durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$K = \frac{a}{d^3}$$

Hierin bedeutet K die Kapazität, a die Zahl der im Grundkörper vorhandenen Ecken und d die Kantenlänge. Für den Würfel z. B. ist a = 8, hat er die Kantenlänge 1, so ist d = 1, bei der Kantenlänge 1/2 ist d = 1/2, für die Kantenlänge 1/4 ist d = 1/4 usw., und für die Kapazität ergibt sich damit für gleiche Gewichtsmengen das Verhältnis 8 : 64 : 512. Bei einem Prisma, in dem a = 6 ist, ergibt sich für die Kantenlängen 1, 1/2, 1/4 das Verhältnis 6 : 48 : 384. Für die Gesamtoberflächenwirkung unter Berücksichtigung des Intensitätsfaktors ergibt sich Oberflächenwirkung = $i \frac{a}{d^3}$.

Da a für jedes Kristallsystem, in dem ein und derselbe chemische Körper kristallisiert, ja auch für verschiedene Kristallformen desselben Systems einen anderen Wert hat, so kann ein Vergleich verschieden kristallisierender Körper, die chemisch identisch sind, nicht zu übereinstimmenden Resultaten führen. Da sich aber mit der chemischen Zusammensetzung auch der Intensitätsfaktor ändert, ist es noch viel weniger möglich, aus der Beobachtung wesensverschiedener Pigmente Gesetzmäßigkeiten abzuleiten.

Im Zusammenhang mit dem vom Ölgehalt und damit auch von der Oberflächenausbildung abhängigen Quellungsgrad steht eine Erscheinung, die dann auftreten kann, wenn ein wasserlöslicher oder hydrolysierbarer Körper in einem stark quellenden Medium auf metallischem Untergrund der Witterung ausgesetzt wird. Kommt dadurch die Ionenlösung des Pigmentmetalls mit dem unedleren Grundmetall in Berührung, so scheidet sich das edlere Metall aus, wodurch der Anstrich allmählich optisch völlig zerstört wird. Solche „elektrolytische Pigmentkorrosion“ konnte bisher bei Cadmiumsulfiden und Seleniden, bei basischem Bleisulfat, bei Bleiantimoniat und bei amorphem Eisenhydrogel beobachtet werden, und zwar vornehmlich auf Zinkuntergrund (14). Die Erscheinung zeigt einerseits, wie berechtigt die altübliche Mennigegrundierung ist, und andererseits die Notwendigkeit, als Bindemittel möglichst quellsichere Stoffe zu verwenden.

Beim Vergleich strukturverschiedener Pigmente gleicher chemischer Zusammensetzung haben uns die Strukturforschungen am Chromgelb ein gutes Beispiel an die Hand gegeben, weil es auf einfache Weise gelingt, ein rhombisches Bleichromat quantitativ in das monokline zu verwandeln. Das Überraschende ist dabei eine scheinbare Volumzunahme, die nur mechanisch durch die sperrige Lagerung der bei der Umwandlung gebildeten Nadeln bedingt sein kann. Dieser Zunahme des Porenvolumens entspricht auffallenderweise auch eine Zunahme des Ölbedarfs, so daß dieser hier nicht als Funktion der durch die Umwandlung sehr stark verkleinerten Oberfläche, sondern als Funktion des Porenvolumens und damit als rein mechanische Größe er-

scheint. Wird die Benetzungsfähigkeit durch Dispersionsmittel als Benetzungsgeschwindigkeit gemessen, so ergeben sich auch hier Werte, die mit verkleinerter Oberfläche nicht steigen, sondern fallen, also mit der Porenvolumenvergrößerung fallen. Das zeigt die folgende Tabelle:

Änderung der physikalischen Eigenschaften bei Umwandlung von rhombischem in monoklines Bleichromat.

	Rhombische Form	Monokline Form	Richtung der Wertzunahme
Kornform	Körnchen	Nadeln	
Korngröße	um 0,2 μ	10–100 μ Lg.	→
Oberfläche	größer	kleiner	←
Sedimentvolum			
in Wasser 1 g	1,7	20	→
Benetzbarkeit durch			
Öl g/g/min.	1,125	0,335	←
Ölbedarf			
Netzpunkt	13,3	19	→
Schmierpunkt	15	21	→
Fließpunkt	17,5	23,5	→
Trockenzeit, Std.	90	98	→
Quellung nach 80 Tagen 0 ₀	1,93	6,34	→
Spez. Gewicht	5,66	5,16	←

Der Übergang in die monokline Form ist, wie ersichtlich, mit einer Abnahme des spezifischen Gewichtes verbunden, so daß wir annehmen müssen, daß die Molekülpackung bei dieser Form weniger dicht ist. Damit ist anzunehmen, daß auch die molekularen Kräftefelder andere sind und sich damit auch die Intensität ändert. Damit ergibt sich auch, daß ein Vergleich chemisch identischer Pigmente von verschiedener Kristallform nicht statthaft ist, wenn es gilt, Gesetzmäßigkeiten derjenigen Größen zu ermitteln, die als Funktionen der Oberflächenentwicklung betrachtet werden. Das eben besprochene Beispiel zeigt aber, daß es in der Hauptsache nicht die Oberflächenkräfte sind, die die Flüssigkeitsadsorption bei der Herstellung einer Dispersion bedingen, sondern daß diese eine durch das Poren-

volumen zahlenmäßig bedingte Raumerfüllung ist, die durch die Oberflächenwirkung zwar variiert, aber nicht maßgebend beeinflußt wird. Damit kommen für die Frage des Ölbedarfs die alten, vielumstrittenen Theorien von *Klumpp* (15) und *Scheifele* (17) wieder zu Ehren, und auch das Schwergewicht bei der Beurteilung von Pigmenten oder ähnlichen in Dispersion verarbeiteten Pulvern wird auf die die räumliche Lagerung bedingende Kristallform verlegt. Gerade das Beispiel der beiden Bleichromatmodifikationen zeigt, daß die durch die Nadelform gegebene Raumerfüllung nicht nur den Nachteil des größeren Porenvolumens und damit des erhöhten Ölbedarfs mit all seinen Folgeerscheinungen hat, sondern daß diese Kristallform auch optisch ungünstig ist, weil sie zu bestimmten unregelmäßigen Reflexionen Anlaß geben, die als Seidenglanz in Erscheinung treten. So ergibt sich auch der Komplex der optischen Eigenschaften als abhängig von der Struktur, deren Erforschung auch von diesem Gesichtspunkt für die nächste Zukunft die wichtigste Aufgabe der Anstrichtechnik ist.

Literaturverzeichnis.

1. A. V. Blom, Kolloid-Ztschr. 51, 187 [1930].
2. H. Wagner, Ztrbl. Mineral., Geol., Paläont. 1928, 428.
3. U. Hofmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 44, 841 [1931].
4. H. Wagner, Kolloid-Ztschr. 54, 310 [1931].
5. Enk, ebenda 51, 356 [1930].
6. Wöhler u. Dierksen, Ztschr. angew. Chem. 39, 13 [1926].
7. Milbauer u. Kohn, Chem.-Ztg. 31, 1567 [1926].
8. Grimm, Wolff, Lederle, D. R. P. 419 664, 430 209, 565 179, Anm. J 5330, 5230, 830 u. a.
9. H. Wagner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 208, 249 [1932]; Farben-Ztg. 38, 932 [1933].
10. A. Eibner, Chem.-Ztg. 41, 385 [1917]; 42, 469 [1918].
11. A. Eibner, Malmaterialienkunde S. 143 ff.
12. Maaf, Kempf, Schleede, Ztschr. angew. Chem. 35, 609 [1922]; 36, 293 [1923].
13. H. Wagner u. R. Haug, Mikrographie der Buntfarben III, Berlin 1931, S. 6.
14. H. Wagner, Korrosion u. Metallschutz 8, 66, 225 [1932].
15. E. Klumpp, Farben-Ztg. 32, 2306, 2890 [1927]; 33, 1044 [1928].
16. Vgl. hierzu P. P. v. Weimann, Kolloid-Ztschr. 3, 27 [1908]; 4, 199 [1909]; 38, 129 [1926].
17. Scheifele, Farben-Ztg. 32, 2600 [1927].

[A. 55.]

Zur Kenntnis des Leindotteröles.

Von Dr. HANS HELLER, Magdeburg.

(Eingeg. 2. Juni 1933.)

In der gemeinsam mit *Clemens Grimme* bearbeiteten Chemie und Technologie der pflanzlichen Öle und Fette¹⁾ habe ich auf S. 222 angegeben, daß Leindottersaat (von *Camelina sativa* Cr.) bis zu 34% fettes Öl enthalte, dessen Jodzahl zwischen 135 und 138 schwankt. Ich stützte mich bei diesen Angaben nicht allein auf zuverlässige Literaturangaben, sondern auch auf Analysen, die ich im Laufe der letzten Jahre in westeuropäischen Ölfabriken kennenlernte. Zwar hat *A. Shukoff*²⁾ im Jahre 1901 für ein russisches Leindotteröl die Jodzahl 152 bis 153 gefunden. Dieser Wert mußte bei gewissenhafter Prüfung aber unberücksichtigt bleiben, denn er bezieht sich auf ein Öl, für das *Shukoff* die Verseifungszahl 155, also einen ganz unmöglichen Wert, angibt. Ob es sich bei diesem letzten Wert um einen Druckfehler handelt, konnte nicht nachgeprüft werden. Da *Shukoff* a. a. O. jedoch auch für andere Öle Kennzahlen mitteilt, die fragwürdig erscheinen können (so nennt er z. B. für ein aus Süd-Rußland stammendes Sonnenblumenöl die Jodzahl 136), so mußte der Wert 152 bis 153 für die

Jodzahl des Leindotteröles solange als unzuverlässig unterdrückt werden, als eine exakte Bestätigung fehlte.

In einer Mitteilung von *H. A. Boekennoogen*³⁾ werden nun neuerdings für zwei Leindotteröle aus russischer Saat Jodzahlwerte von 150 und 154 angegeben. *Boekennoogen* zieht aus diesen beiden Befunden den Schluß, daß die Jodzahl des Leindotteröles „oft viel höher liegt als 135 bis 138 und dann bei 150 bis 154“.

Zur Klärung der Frage, ob dieser Schluß berechtigt sei, hat Herr Dr. *Grimme*, Hamburg, auf meine Veranlassung einige Leindottersaatproben von einwandfrei sicherer Herkunft untersucht. Das Ergebnis ist aus folgender Tabelle zu ersehen.

Herkunft der Saat	Ölgehalt in %	Jodzahl des Öles
2. Absaat aus dem Versuchsfeld des Hamburger Instituts für angew. Botanik	32,8	127,0
Thüringen	35,6	129,2
Belgien	34,3	131,6
Rußland (Handelsprobe)	36,9	149,7

¹⁾ *Uhbelohdes* Handbuch der Chemie u. Technologie der Öle und Fette, 2. Aufl., herausgegeben von H. Heller, Band 2, 1. Abtlg. Leipzig 1932.

²⁾ *A. Shukoff*, Chem. Revue 8, 250 [1901].

³⁾ *H. A. Boekennoogen*, Fettchem. Umschau 40, 55 [1933].